

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.10.026

煤制甲醇废水处理及回用工程的设计与调试

张 刚, 张颢琛, 黄海鹏, 吴智坤
(杭州盛景环保工程有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘 要: 某年产 30×10^4 t/a 煤制甲醇项目产生的废水包括气化废水、硫回收水、装置冲洗水等, 废水处理设施设计规模为 $120 \text{ m}^3/\text{h}$, 采用调节池 + 沉淀池 + SBR 池 + 曝气生物滤池 (BAF) + 过滤 + 消毒为主的处理工艺。SBR 池采用低负荷启动, 控制进水结束时的氨氮 $< 30 \text{ mg/L}$, 出水氨氮 $< 10 \text{ mg/L}$; 再经 BAF 深度处理后, 出水 COD $< 50 \text{ mg/L}$, 氨氮 $< 5 \text{ mg/L}$, 可回用于生产。

关键词: 煤制甲醇废水; 废水回用; SBR 工艺; 曝气生物滤池

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)10-0142-05

Design and Commissioning of a Coal-to-Methanol Wastewater Treatment and Reuse Project

ZHANG Gang, ZHANG Hao-chen, HUANG Hai-peng, WU Zhi-kun
(Hangzhou Shengjing Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310030, China)

Abstract: A coal-to-methanol project produces 30×10^4 t/a of wastewater including gasification wastewater, sulfur recovery and rinse water. The design capacity of the wastewater treatment facilities is $120 \text{ m}^3/\text{h}$, and the process includes regulating tank, sedimentation tank, SBR, BAF, filtration, and disinfection. The SBR pool was started at low load to control the influent $\text{NH}_3 - \text{N}$ to be less than 30 mg/L at the end of the inflow phase, and the effluent $\text{NH}_3 - \text{N}$ to be less than 10 mg/L . Then after the advanced treatment by BAF, the effluent COD is less than 50 mg/L , and $\text{NH}_3 - \text{N}$ is less than 5 mg/L stably, which could be reused as production water.

Key words: coal-to-methanol wastewater; wastewater reuse; SBR process; biological aerated filter

以煤炭作为原料生产甲醇, 在生产过程会产生大量废水, 在煤的造气、一氧化碳变换、酸性气体脱除、甲醇产品的合成等过程产生的废水成分也较为复杂。根据清洁生产和环境保护的原则, 需要对煤制甲醇生产废水进行必要的处理^[1-2]。该废水有机物、无机盐、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 含量高, 属于难处理的工业废水之一。

1 工程概况

某煤化工公司主要经营煤制甲醇及其下游产品开发、生产与销售, 先后建设了 30×10^4 t/a 煤制甲醇项目和甲醇深加工项目, 其主要产品包括甲醇、二

甲醚、聚丙烯、甲醛、多聚甲醛、脲醛树脂等。生产废水主要来自气化装置排水、变换废锅排水、硫回收、装置冲洗水、火炬、分析化验、原煤运输、生活污水及初期雨水等。各股废水水量及污染物情况见表 1。废水产生量约 $100 \text{ m}^3/\text{h}$, 根据业主要求, 设计余量考虑 1.2 的系数, 则污水处理站设计处理能力为 $120 \text{ m}^3/\text{h}$ 。考虑到废水以气化污水为主且处理难度大, 设计进水水质考虑一定的余量。同时根据环保要求, 企业的废水经处理后作为回用水使用, 水质需达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准, 不外排。

表 1 废水水量、水质

Tab.1 Wastewater quantity and quality

项目	废水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	废水水质/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
气化装置	45	COD:600 ~ 1 300, $\text{NH}_3 - \text{N}$:300 ~ 500, 氯离子:320, 氰化物:0.5
硫回收	5	洗涤废水, 甲醇:2 000, H_2S :2 500
装置冲洗水	15	HCOOH :2 400, $\text{NH}_3 - \text{N}$:280, 氯离子:320
火炬密封溢流水	2.0	COD:1 000 ~ 1 200, $\text{NH}_3 - \text{N}$:300 ~ 450
分析化验	2.0	COD:1 000
原煤运输	3	COD:500
生活污水	8	COD:400, BOD_5 :200, TP:3, $\text{NH}_3 - \text{N}$:30
初期雨水	20	COD:500

设计进、出水水质见表 2。

表 2 设计进、出水水质

Tab.2 Design influent and effluent quality

项目	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD_5 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
进水水质	6.0 ~ 9.0	$\leq 1\,000$	≤ 350	≤ 300	≤ 200
出水(回用)水质	6.0 ~ 9.0	≤ 50	≤ 10	≤ 5	≤ 10

2 废水处理工艺设计

目前,根据煤制甲醇废水的特性,采用以生化为主的处理工艺,如 CASS、UASB、 A^2/O 、固定化微生物-曝气生物滤池(Gaia-BAF)等。根据国内的成功经验,该项目设计采用 SBR 处理工艺。废水及污泥处理工艺流程见图 1。

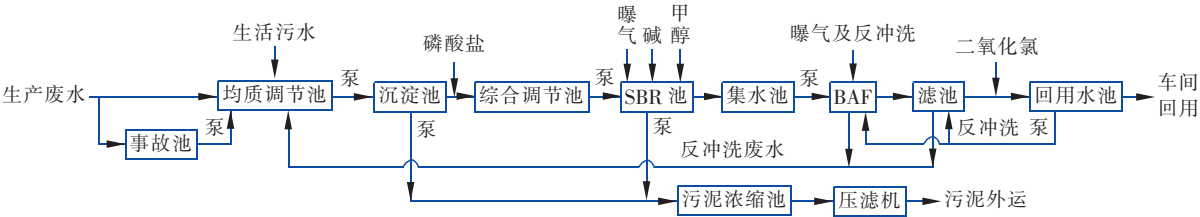


图 1 废水及污泥处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater and sludge treatment process

根据各工段所排废水的特点,对含氰废水和含硫废水分别收集,在车间内部进行预处理后,再送入污水处理站,与其他污(废)水混合进行生化处理。

① 预处理

生产废水经管道直接送入均质调节池调节水质水量;在事故状态下或调试初期,气化废水直接进入事故池,然后再分批提升至均质调节池进行处理。生活污水经收集后,首先通过格栅拦截大颗粒悬浮物,出水再自流至均质调节池。混合后的废水进入均质调节池调节水质水量,再经泵提升进入沉淀池,去除废水中的悬浮物;沉淀后的废水自流至综合调节池。综合调节池主要用于废水的储存,并调节水质水量,由于废水中磷元素缺乏,在综合调节池内投加磷酸三钠补充磷,以满足 SBR 工艺中微生物的生长需要。

② 生化处理

生化处理采用耐冲击、运行管理方便的 SBR 工艺。综合废水由泵提升,并经计量后进入 SBR 反应池进行生化处理,为提高氨氮的去除率、降低动力消耗,SBR 运行采用传统的进水、曝气、沉淀、出水、闲

置工序,经多次硝化与反硝化反应,确保废水中氨氮的去除效果。在曝气硝化阶段,通过投加液碱补充碱度;在进水反硝化阶段,为提高反应效果和速度,投加甲醇作为反硝化碳源。

③ 深度处理

SBR 池出水进入 BAF 系统,进一步降解有机污染物,再经过滤、消毒后达标回用。

④ 污泥处理

中和沉淀池的污泥定期采用泵送至污泥池,二沉池的污泥部分回流至 A/O 生化池前端,以补充池内的污泥浓度,调整生化池的微生物负荷,剩余污泥则由泵送至污泥浓缩池浓缩后,再由泵送至压滤机进行压干处理,泥饼外运填埋。

3 主要处理单元的设计

3.1 生活污水收集系统

① 格栅井及收集池。生活污水水量较小,自流进入格栅井,因此采用人工格栅。格栅井 1 座,地下式钢筋混凝土结构,尺寸为 $2.5\text{ m} \times 0.7\text{ m} \times 3.5\text{ m}$,人工格栅 $B=600\text{ mm}$, $b=10\text{ mm}$, $H=3.5\text{ m}$ 。

② 生活污水集水池。用于收集生活污水,提

升至污水处理站的均质调节池。集水池1座,地下式钢筋混凝土结构,有效容积 18 m^3 。因早晚集中用水量较大,故在集水池安装3台潜水提升泵,2用1备, $Q=40\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=4\text{ kW}$;设超声波液位计1套。

3.2 均质调节池

均质调节池用于收集生产废水和生活污水,均衡废水的水质水量。均质调节池1座,半地下式钢筋混凝土结构,有效容积 $1\,200\text{ m}^3$ 。由于冬季气温较低,因此对调节池进行密闭加盖,同时在池内设置蒸汽加热系统,确保冬季稳定运行。设提升泵2台,1用1备, $Q=150\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=11\text{ kW}$;设超声波液位计1套;设潜水搅拌机2台, $N=5.5\text{ kW}$ 。

3.3 事故池

事故池用于收集和调节事故废水的水质、水量,减少对整套处理设施的冲击,也可接纳不合格出水。事故池1座,半地下式钢筋混凝土结构,与均质调节池合建,有效容积 $1\,200\text{ m}^3$ 。设提升泵2台,1用1备, $Q=150\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=11\text{ kW}$;设超声波液位计1套;设潜水搅拌机2台, $N=5.5\text{ kW}$ 。

3.4 沉淀池

沉淀池主要用于去除废水中的悬浮物,防止设备、管道堵塞。沉淀池出水端投加磷酸三钠,补充磷元素。采用辐流式沉淀池1座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸 $\varnothing 12\text{ m} \times 5.5\text{ m}$,表面负荷为 $1.06\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。设周边传动刮泥机1台,碳钢防腐,直径 $\varnothing 12\text{ m}$, $N=0.37\text{ kW}$;设磷酸盐溶药箱1个,不锈钢,有效容积 2.0 m^3 ,搅拌机 0.4 kW ;设计量泵2台,1用1备, $Q=350\text{ L/h}$, $H=300\text{ kPa}$, $N=0.55\text{ kW}$ 。

3.5 综合调节池

综合调节池主要用于收集和调节混合废水,保证SBR系统运行的稳定性,提高系统的可控性。综合调节池1座,半地下式钢筋混凝土结构,有效容积 $1\,000\text{ m}^3$ 。池外设提升泵2台,1用1备, $Q=250\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=18.5\text{ kW}$;设超声波液位计1套;设潜水搅拌机2台, $N=5.5\text{ kW}$ 。

3.6 SBR反应池

SBR为污水处理工艺的核心,主要用于降解废水中的有机物和氨氮。在曝气硝化过程中投加液碱补充碱度,搅拌反硝化的过程中投加甲醇用于补充

反硝化碳源,以达到脱氮的目的。设SBR池4座,并联运行,半地下式钢筋混凝土结构,有效容积为 $2\,250\text{ m}^3$,池内设置蒸气加热系统,MLSS为 $3\,500\text{ mg/L}$,MLVSS/MLSS为0.7,有机负荷为 $0.073\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,氨氮负荷为 $0.0306\text{ kg}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$;滗水高度 0.35 m ;排出比为 $1/14$,水力停留时间 75 h ,每日周期数3次;运行周期 7.5 h ,其中进水 1.5 h ,反应 3.67 h (反应和进水同时进行),沉淀 1.33 h ,滗水 1.0 h 。设鼓风机4台, $Q=75\text{ m}^3/\text{min}$, $P=60\text{ kPa}$, $N=110\text{ kW}$,3用1备;设盘式曝气器, $\varnothing 180\text{ mm}$,6750个;设潜水搅拌机16台, 5.5 kW ,不锈钢;配套滗水器4台,流量 $300\text{ m}^3/\text{h}$,功率 0.55 kW ,滗水范围 $0\sim 800\text{ mm}$;设碱储罐1个,有效容积 30 m^3 ,PE材质;设甲醇储罐1台,有效容积 5 m^3 ,碳钢防腐;设卸碱氟塑料泵1台, $Q=30\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=3\text{ kW}$;设计量泵8台(4台投加液碱,4台投加甲醇), $Q=350\text{ L/h}$, $H=300\text{ kPa}$, $N=0.55\text{ kW}$,分别与每座SBR池对应。甲醇为易燃易爆物品,储罐区内所有的机电、电气和控制系统均采用防爆产品。

3.7 中间水池

中间水池主要作为废水缓冲池。1座,地下式钢筋混凝土结构,有效容积 480 m^3 。设提升泵2台,1用1备, $Q=130\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=11\text{ kW}$;设超声波液位计1套。

3.8 BAF+过滤器

污水处理工艺末端设置BAF,利用生物陶粒表面附着的生物膜进一步降解废水中的有机物和氨氮。设BAF2座,半地下式钢筋混凝土结构,尺寸 $6\text{ m} \times 4.0\text{ m} \times 6.5\text{ m}$,滤速 2.5 m/h ,设计氨氮负荷为 $0.6\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。设罗茨鼓风机2台, $Q=10\text{ m}^3/\text{min}$, $P=70\text{ kPa}$, $N=15\text{ kW}$;设无阀过滤器2台,尺寸为 $\varnothing 2.8\text{ m} \times 5.5\text{ m}$,钢制成套设备;设反冲洗水泵2台, $Q=240\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=18.5\text{ kW}$;设反冲洗风机, $Q=20\text{ m}^3/\text{min}$, $P=70\text{ kPa}$, $N=30\text{ kW}$;设BAF内滤头、滤板、生物填料及电气自控成套设备1套。

3.9 回用水池

在回用水池内对污水进行消毒,并储存清水进行回用。1座,半地下式钢筋混凝土结构,有效容积 480 m^3 。设二氧化氯消毒设备1台,产量 1.2 kg/h ;设回用水泵3台,2用1备, $Q=50\text{ m}^3/\text{h}$, $H=300$

kPa, $N = 7.5$ kW。

3.10 污泥处理系统

污泥浓缩池1座,用于收集沉淀池、SBR池的污泥,调节污泥泥质、泥量并进行浓缩。半地下式钢筋混凝土结构,有效容积 110 m^3 。设污泥浓缩机1台, $\phi 6\text{ m}$, 0.55 kW ,不锈钢材质;设污泥泵2台,1用1备, $Q = 12\text{ m}^3/\text{h}$, $H = 150\text{ kPa}$, $N = 1.5\text{ kW}$;设污泥浓缩脱水一体机1台,带宽 1 m ,带速 $2 \sim 8\text{ m/min}$,出口污泥含水率 $75\% \sim 80\%$, $N = 0.55\text{ kW}$,过流部分为不锈钢材质,并附带空压机、加药装置、浓缩罐等全套附件。

3.11 综合用房

综合用房用于放置污水处理系统的设备,具体包括中央控制室、配电间、污泥脱水机房、加药间、办公区、卫生间等。平面尺寸: $28.0\text{ m} \times 16.0\text{ m}$,2层,层高 4.2 m 。在控制室内设置在线控制系统1套。

4 工程调试

设备安装完毕后,对各工艺段进行清水联动试车,带负荷运行 72 h ,确保了工艺流程满足运行要求。根据本工程的设计流程,主要需调试SBR池和BAF两个工艺段。调试于7月初开始,气温达到了 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,有利于生化系统的调试。

① SBR调试

在调试初期,保证SBR池内有效容积约 $4/5$ 充满清水,然后注入约 100 m^3 经预处理后的废水,由于废水中磷缺乏,因此在进入SBR池前投加少量的磷酸盐,测定废水的COD和氨氮分别为 100 、 20 mg/L ,总磷约 1.5 mg/L 。同时向池内投加某城镇污水处理厂的压滤污泥(含水率为 80%) 25 t ,打开风机开始曝气,MLSS约 2500 mg/L 。曝气 8 h 后,每隔 2 h 取样分析,连续曝气 12 h 后,COD降至 38 mg/L ,氨氮降低 8.6 mg/L ,达到设计要求,此后停止曝气,沉淀后滗水排出约 100 m^3 废水。再重复进水,约 20 d 后系统中的污泥基本稳定,MLSS增至 3350 mg/L ,同时曝气时间缩短至 8 h 左右,基本接

近设计值。此后逐步提高系统的进水量,按照 135 、 170 、 205 、 $240\text{ m}^3/\text{h}$ 四种负荷分阶段进水,逐步达到设计负荷,SBR池的出水COD稳定在 $50 \sim 60\text{ mg/L}$,氨氮稳定在 15 mg/L 以下,SBR池内污泥浓度稳定在约 3500 mg/L ,通过镜检发现活性污泥中有大量的钟虫、线虫,至此SBR池的调试完成,历时约 80 d 。

② BAF调试

由于SBR池出水浓度较低,不利于BAF填料的挂膜,为缩短BAF工艺的调试周期,向BAF池内投入少量活性污泥,并将生活污水收集池内的少量污水直接送入中间水池,与SBR池出水混合后再泵入BAF,COD约 $60 \sim 80\text{ mg/L}$,氨氮约 $12 \sim 15\text{ mg/L}$ 。首次进水后进行闷曝,曝气约 2 d 后,COD降至 48 mg/L ,氨氮降至 7.8 mg/L ,进行1次反冲洗,将池内的老化污泥和生物膜排出池外,反冲洗出水进入均质调节池进行后续处理。此后,开始以 $30\text{ m}^3/\text{h}$ 的流量连续进水,反冲洗周期为 $2 \sim 3\text{ d}$,连续运行 14 d 后,COD稳定在 50 mg/L 以下,氨氮 $<5\text{ mg/L}$ 。对填料进行取样,发现陶粒填料表面已明显附着一层薄薄的生物膜。此后不再向中间水池内投加生活污水,并按照 60 、 90 、 $120\text{ m}^3/\text{h}$ 三种负荷连续进水,经过约 60 d 的调试,BAF出水水质稳定达到设计要求。

随着SBR工艺和BAF工艺的调试正常,系统逐步实现了连续进水,出水经过滤和消毒后回用。

③ 污泥处理系统

沉淀池污泥与生化池剩余污泥全部进入污泥浓缩池浓缩,再进入压滤机脱水。

5 运行效果及技术经济分析

该工程于2019年5月开始调试至9月完成,当地环保局2019年11月底对其进行了连续 3 d (72 h)的取样监测(出水平均值见表3),出水水质达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准,并实现了全部回用,于2019年12月验收合格。

表3 出水水质

Tab. 3 Effluent quality

项目	pH值	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NH ₃ -N/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
综合废水(均值)	7.3	848.6	237.8	268.6	186.2
出水水质(均值)	7.2	39.6	4.2	2.6	7.8

该工程总投资约 1460 万元。直接运行费用包含人工费、电费及药剂费。①人工费。人员配置 14

人,工资 $3000\text{ 元}/(\text{人} \cdot \text{月})$,因此人工费为 $0.48\text{ 元}/\text{m}^3$ 。②电费。装机功率 816 kW ,运行功率为

556 kW,折合电耗为 $4.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,电价为 $0.75 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$,折合电费为 $3.5 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。③药剂费。主要药剂为磷酸盐和 PAM,折合约 $0.12 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。因此,废水处理站的直接运行成本为 $4.1 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。该污水站产泥约 $6 \text{ t}/\text{d}$,送填埋场填埋。

6 结论及建议

① 工程实践表明,采用调节池 + 沉淀池 + SBR 池 + BAF + 过滤 + 消毒组合工艺处理煤制甲醇废水是可行的,出水水质可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准,并能实现废水的全部回用。

② 煤制甲醇废水中磷元素缺乏,在生化处理前补充适量的磷元素是必要的。

③ 根据工程设计经验,生化系统的设计有机负荷宜小于 $0.1 \text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,氨氮负荷宜小于 $0.05 \text{ kg}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$ 。生化系统调试宜在温度较高的季节进行。SBR 池的调试初期,务必控制进水水量和进水水质,使系统在低负荷条件下启动,逐步提高污泥负荷,调试完毕后系统的污泥浓度可稳定在 $3\,500 \sim 4\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 。

④ 为保证最终出水水质达标,生化处理出水之后应设置 BAF 工艺,BAF 的氨氮负荷可达 $0.5 \sim$

$0.8 \text{ kgNH}_3 - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。调试期间,应适当补充生化性较好的废水直接进入 BAF 系统,有利于填料的挂膜,缩短调试周期。

参考文献:

- [1] 文朝志. A/O 工艺处理煤制甲醇废水的可行性[J]. 环境科学与技术,2009,32(12D):299-301.
WEN Chaozhi. Feasibility of A/O process for treatment of wastewater from coal-to-methanol plant [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(12D): 299-301 (in Chinese).
- [2] 王志红,刘鲤棕,李晋津. 煤制甲醇废水处理工艺改造实践[J]. 中国给水排水,2017,33(20):121-124.
WANG Zhihong, LIU Lizong, LI Jinjin. Treatment process improvement and practice of wastewater from methanol production from coal[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(20):121-124 (in Chinese).

作者简介:张刚(1981—),男,四川绵阳人,硕士,高级工程师,主要从事环境保护治理工程的设计、实施及环保政策、规划的研究工作。

E-mail:46656234@qq.com

收稿日期:2020-04-13

修回日期:2021-03-10

(编辑:衣春敏)

积极践行人与自然和谐共生理念
全面加强水生态文明建设